

THIOPHENE DERIVATIVE, ITS POLYMER AND THEIR PRODUCTION

Publication number: JP8059651 (A)

Publication date: 1996-03-05

Inventor(s): SAIGA TETSUYUKI

Applicant(s): JAPAN RES DEV CORP; DAISO CO LTD

Classification:

- international: C07D333/24; C07D333/12; C07D333/28; C07D495/04; C07F7/08; C08F2/46; C08G61/10; C08G61/12; C09K9/02; C07D333/00; C07D495/00; C07F7/00; C08F2/46; C08G61/00; C09K9/02; (IPC 1-7): C09K9/02; C07D333/28; C07D333/24; C07D495/04; C07F7/08; C08G61/12

- European: C07D333/12; C07F7/08C6B4; C08G61/12D1F

Application number: JP19940201134 19940825

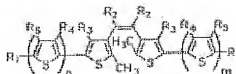
Priority number(s): JP19940201134 19940825

Also published as:

JP3132630 (B2)
EP0698605 (A1)
EP0698605 (B1)
US5734065 (A)
DE69524006 (T2)

Abstract of JP 8059651 (A)

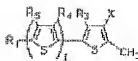
PURPOSE: To obtain the subject derivative, having optical and electrical responsivenesses and suitable for optical recording materials, opto-electrical responsive elements, etc., by reacting a specific alkene compound with a specified thiophene compound. **CONSTITUTION:** A derivative of formula I [(n) and (m) are each ≥ 0 ; R1 is H, a halogen or a trialkylsilyl; R2 is a (substituted)alkylene forming a cyclic structure with ethylene bond, COOCO or cyano; R3 to R5 are each H or an alkyl] [e.g. 1,2-bis (2-methyl-5-trimethylsilyl-3-thienyl) hexafluorocyclopentene]. The method for producing the compound is to react an alkene compound of formula II (Z is a halogen) with a thiophene compound of formula III [(I) is ≥ 0 ; X is a halogen]. Furthermore, the alkene compound of formula II is preferably a perfluorocycloalkene of formula IV [(k) is 2-4].



I



II



III



IV

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-59651

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 333/28 333/24 495/04	1 0 1			
C 0 7 F 7/08		R		
C 0 8 G 61/12	N L J			
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平6-201134

(22) 出願日 平成6年(1994)8月25日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 000108993

ダイソー株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号

(72) 発明者 難賀 哲行

大阪府吹田市春日2丁目17番1-501

(74) 代理人 弁理士 西澤 利夫

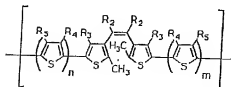
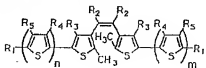
(54) 【発明の名称】 チオフェン誘導体とその重合体並びにその製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 光応答性、および電気応答性を有し、光記録材料、光-電気応答素子等に好適なチオフェン誘導体ならびにその重合体を提供する。

【構成】 次式で表わされるチオフェン誘導体またはその光異性化体とそれらの重合体。

素原子、ハロゲン原子、またはトリアルキルシリル基、 R_2 はエチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキレン基または-COOCO-基、もしくは各々シアノ基を示し、 R_3 、 R_4 および R_5 は、各々、独立して水素原子またはアルキル基を示す)



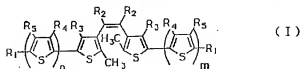
(n , m は、各々、独立して0以上の整数、 R_1 は、水

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次式 (I) で表わされるチオフェン誘導

体。

【化1】

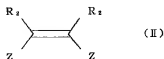


(I)

(n, mは、各々、独立して0以上の整数、R₁ は、水素原子、ハロゲン原子、またはトリアルキルシリル基、R₂ はエチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキレン基または-COOCO-基、もしくは各々シアノ基を示し、R₃, R₄ およびR₅ は、各々、独立して水素原子またはアルキル基を示す)

【請求項2】 R₁ が水素原子またはトリアルキルシリル基である請求項1のチオフェン誘導体の製造法であって、次式 (II)

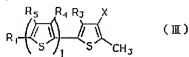
【化2】



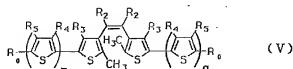
(II)

(R₂ は、エチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキレン基または-COOCO-基、もしくは各々シアノ基を示し、Zはハロゲン原子を示す) で表わされるアルケン化合物を、次式 (III)

【化3】



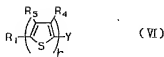
(III)



(V)

(p, qは、各々、独立して0以上の整数であり、R₆ はハロゲン原子を、R₇ は、エチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキレン基または-COOCO-基、もしくは各々シアノ基を示し、R₃, R₄ およびR₅ は、各々独立して水素原子またはアルキル基を示す) で表わされるチオフェン化合物を、次式 (VI)

【化6】



(VI)

(rは1以上の整数であり、R₄ およびR₅ は各々独立

(1は0以上の整数、R₁ は水素原子またはトリアルキルシリル基、R₃, R₄ およびR₅ は、各々、独立して水素原子あるいはアルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示す) で表わされるチオフェン化合物と反応させることからなるチオフェン誘導体の製造法。

【請求項3】 式 (II) のアルケン化合物が次式 (IV)

【化4】



(IV)

(kは、2~4の整数である) で表わされるパーフルオロシクロアルケンである請求項2の製造法。

【請求項4】 R₁ が水素原子またはトリアルキルシリル基である請求項1のチオフェン誘導体の製造法であって、次式 (V)

【化5】

して水素原子またはアルキル基を示し、Yは、-B (OH)₂、トリアルキルシラン残基またはハロゲン化マグネシウム残基を、R₁ は水素原子またはトリアルキルシリル基を示す) で表わされるチオフェン化合物と反応させることからなるチオフェン誘導体の製造法。

【請求項5】 R₁ がハロゲン原子である請求項1のチオフェン誘導体の製造法であって、式 (I) の化合物のR₁ を水素原子またはトリアルキルシリル基からハロゲン原子に置換反応させることからなるチオフェン誘導体の製造法。

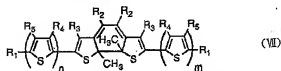
【請求項6】 R₁ が水素原子である請求項1のチオフェン誘導体の製造法であって、式 (I) の化合物のR₁ をトリアルキルシリル基の酸分解反応により水素原子とすることからなるチオフェン誘導体の製造法。

【請求項7】 R_1 がトリアルキルシリル基である請求項1のチオフェン誘導体の製造法であって、式(I)の化合物の R_1 をハロゲン原子からトリアルキルシリル基に置換反応させることからのチオフェン誘導体の製造

法。

【請求項8】 請求項1の式(I)のチオフェン誘導体の光異性化体である次式(VII)

【化7】



で表されるチオフェン誘導体。

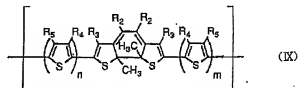
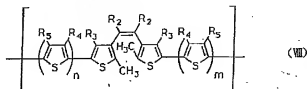
【請求項9】 請求項1の式(I)のチオフェン誘導体を紫外光照射して光異性化させる請求項8のチオフェン誘導体の製造法。

【請求項10】 請求項8のチオフェン誘導体に可視光

を照射して光異性化させる請求項1のチオフェン誘導体の製造法。

【請求項11】 次式(VIII)または(IX)

【化8】

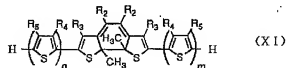
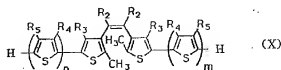


(n , m は、各々独立して0以上の整数であり、 R_2 は、エチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキレン基または-COO-CO-基、もしくは各々シアノ基を示し、 R_3 , R_4 および R_5 は、各々独立して水素原子またはアルキル基を示す)

の構成単位を有するチオフェン誘導体の重合体。

【請求項12】 請求項11の重合体の製造法であって、次式(X)または(XI)

【化9】

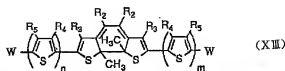
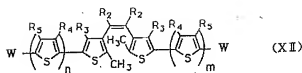


のチオフェン誘導体を電解重合または酸化重合することからのチオフェン誘導体重合体の製造法。

【請求項13】 請求項11の重合体の製造法であって

で、次式(XII)または(XIII)

【化10】



(Wは、ハロゲン原子を示す)のチオフェン誘導体を化学重合することからなるチオフェン誘導体重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

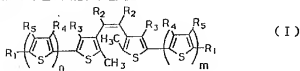
【産業上の利用分野】この発明は、新規なチオフェン誘導体とその重合体並びにその製造法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、光応答性、および電気応答性を有し、光記録材料、光-電気応答素子等に有用なチオフェン誘導体とその重合体並びにその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】光照射により色が変化する光応答性を示す化学物質はホトクロミック化合物と呼ばれ、光記録、光記憶、光スイッチ、光量計あるいは表示材料等に使用される種々のホトクロミック化合物が提案されている。たとえばその例としては、アゾベンゼン類、スピロピラン類、スピロオキサジン類、フルギド類などが挙げられる。しかしながら、これらの従来のホトクロミック材料は光着色が熱的に不安定であり、室温においてもしだいに消色してしまうため、記録の安定性にかける欠点があった。また、繰り返し耐久度も十分でなく、光着色と消色を繰り返すうちにしだいに劣化する欠点もあった。

【0003】光着色状態が熱的に安定で、繰り返し耐久性にも比較的優れた性能を有するホトクロミック化合物として、これまでにたとえば特開平3-135977、3-261762、3-261947、3-261782、5-51379、5-59025、247034に示されるジアリールエテン類があるが、吸収波長や感度の問題が残されているのが実情である。特に光記録に用いられる半導体レーザー技術の観点からは800nm以上の吸収を持つホトクロミック化合物が望まれているが、いまだに実現されていない。

【0004】一方、電気刺激により色が変化する電気応



【0010】(n, mは、各々、独立して0以上の整

答性を示す化学物質はエレクトロクロミック化合物と呼ばれ、表示材料として期待されている。近年π共役系高分子が電気化学的にエレクトロクロミズムを伴ってドーピング、脱ドーピングを示し、ドーピング状態が導電性であるものが見いだされてきた。そのような性質を示すπ共役系高分子としてはポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等が挙げられる。チオフェンやピロールのオリゴマーもエレクトロクロミズムを示すことが知られており、これらのオリゴマーは容易に重合して高分子体となすことが可能である。

【0005】しかしながら、これまでのエレクトロクロミック化合物では、その安定性、耐久性において充分満足できるものでなく、電気応答性にも改善すべき点が多いのが実情であった。また、ホトクロミズムとエレクトロクロミズムの両者を示す化合物としてアゾ基を持つアントラキノン類が特開昭63-68553が示されているがアゾベンゼン部位のホトクロミズムは光着色が熱的に不安定であり、室温においてもしだいに消色してしまうため、記録の安定性にかける欠点があった。

【0006】そこで、この発明は、光着色状態が熱的に安定で繰り返し耐久性にも比較的優れた性能を有する光応答性と電気応答性を合わせ持つ新しい化合物とその製造法を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は上記の課題を解決するものとして、ジアリールエテン骨格のアリール部位をπ共役オリゴマーとすることにより、光着色状態が熱的に安定で繰り返し耐久性にも比較的優れたホトクロミズムとπ共役オリゴマー部位の電気応答性を合わせ持つ新規なチオフェン誘導体とその重合体を提供する。

【0008】すなわち、この発明は、次式(I)で表わされるチオフェン誘導体(請求項1)を提供する。

【0009】

【化11】

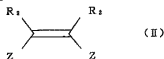
数、 m_1 は、水素原子、ハロゲン原子、またはトリアル

キルシル基、 R_2 はエチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキル基または $-COOCO-$ 基、もしくは各々シアノ基を示し、 R_3 、 R_4 および R_5 は、各々、独立して水素原子またはアルキル基を示す)

そして、この発明は、 R_1 が水素原子またはトリアルキルシル基である上記の式 (I) のチオフェン誘導体の製造法であって、次式 (II)

【0011】

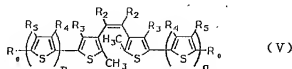
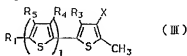
【化12】



【0012】 (R_2 は、エチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキル基または $-COOCO-$ 基、もしくは各々シアノ基を示し、 Z はハロゲン原子を示す) で表わされるアルケン化合物を、次式 (III)

【0013】

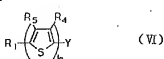
【化13】



【0018】 (p , q は、各々、独立して0以上の整数であり、 R_6 はハロゲン原子を、 R_2 は、エチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキル基または $-COOCO-$ 基、もしくは各々シアノ基を示し、 R_3 、 R_4 および R_5 は、各々独立して水素原子またはアルキル基を示す) で表わされるチオフェン化合物を、次式 (VI)

【0019】

【化16】



【0020】 (r は1以上の整数であり、 R_4 および R_5 は各々独立して水素原子またはアルキル基を示し、 Y は、 $-B(OH)_2$ 、トリアルキルスズ残基またはハロゲン化マグネシウム残基を、 R_1 は水素原子またはトリアルキルシル基を示す) で表わされるチオフェン化合物と反応させること

【0014】 (l は0以上の整数、 R_1 は水素原子またはトリアルキルシル基、 R_3 、 R_4 および R_5 は、各々、独立して水素原子あるいはアルキル基を示し、 X はハロゲン原子を示す) で表わされるチオフェン化合物と反応させること

【0015】

【化14】



【0016】 (k は、2~4の整数である) で表わされるパーフルオロシクロアルケンである製造法 (請求項3) を提供する。また、この発明は、 R_1 が水素原子またはトリアルキルシル基である上記式 (I) のチオフェン誘導体の製造法であって、次式 (V)

【0017】

【化15】

物と反応させること

【請求項4】、 R_1 がハロゲン原子である式 (I) のチオフェン誘導体の製造法であって、式 (I) の化合物の R_1 を水素原子またはトリアルキルシル基からハロゲン原子に置換反応させること

【請求項5】、 R_1 が水素原子であるチオフェン誘導体の製造法であって、式 (I) の化合物の R_1 をトリアルキルシル基の酸分解反応により水素原子とすること

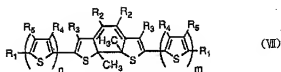
【請求項6】、 R_1 がトリアルキルシル基であるチオフェン誘導体の製造法であって、式 (I) の化合物の R_1 をハロゲン原子からトリアルキルシル基に置換反応させること

【請求項7】をも提供する。

【0021】 さらにこの発明は、次式 (VII)

【0022】

【化17】

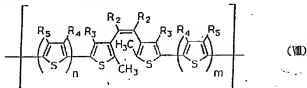


(VII)

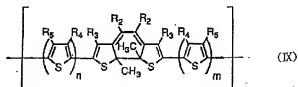
【0023】で表される前記式(I)のチオフエン誘導体の光異性化体とその製造法をも提供する(請求項8および9)。そしてこの発明は、次式(VIII)または(IX)

【0024】

【化18】



(VIII)



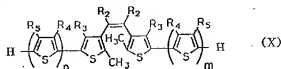
(IX)

【0025】(n, mは、各々独立して0以上の整数であり、R₂ は、エチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキレン基または-COO-CO-基、もしくは各々シアノ基を示し、R₃, R₄ およびR₆ は、各々独立して水素原子またはアルキル基を示

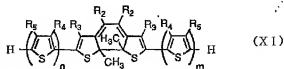
す)の構成単位を有するチオフエン誘導体の重合体(請求項11)と、この重合体の製造法であって、式(X)または(XI)

【0026】

【化19】



(X)



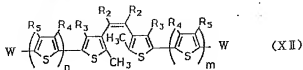
(XI)

【0027】のチオフエン誘導体を電解重合または酸化重合することからなるチオフエン誘導体重合体の製造法(請求項12)並びに上記の重合体の製造法であって、

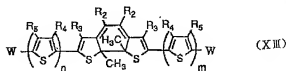
式(XII) または(XIII)

【0028】

【化20】



(XII)



(XIII)

【0029】(W)は、ハロゲン原子を示す)のチオフェン誘導体を化学重合することからなるチオフェン誘導体重合体の製造法(請求項13)を提供する。さらに詳しく説明すると、この発明の上記式(I)で表わされるチオフェン誘導体については、係数 n , m は各々独立して0以上の整数、より好ましくは0~6程度の整数を示すチオフェン環が連続した構造を有し、かつ、アルケンの炭素-炭素二重結合を持つことに大きな特徴がある。

【0030】 R_1 としてのハロゲン原子は、たとえば塩素、臭素、ヨウ素であってよく、トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリブチルシリル、トープチルジメチルシリル基等がその代表的なものとして例示される。 R_2 のエチレン結合とともに環状構造を形成する置換基を有してもよいアルキレン基については、 C_4 以上の炭素環構造を形成するのが好ましく、置換基としては、弗素を含むハロゲン原子、エーテル基、エステル基、アルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基等の各種のものであってもよい。また、 R_2 については、 $-COOCO-$ 基、もしくは各々、シアノ基であってもよい。

【0031】 R_3 , R_4 および R_5 のアルキル基については、 $C_1 \sim C_{24}$ 程度のアルキル基とすることが好ましい。たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、オクタデシル、ドデシル基などが例示される。式

(II)のアルケン化合物と式(III)のチオフェン化合物との反応によって、式(I)の目的とするチオフェン誘導体を製造するに際しては、たとえば、まず、式(III)で示されるチオフェンオリゴマーのハロゲン原子をアルキルリチウムを用いてリチオ化し、反応液に一般式(I)で示されるアルケン化合物、たとえば式(IV)のパーフルオロシクロアルケンを加えてカップリング反応を行うことができる。反応に用いられるアルキルリチウムとしては n -ブチルリチウム、 s -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウムが好適である。アルキルリチウムはチオフェンオリゴマーに対し1~1.2当量用いることが好ましい。反応溶媒としてはジエチルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒が好適である。アルキルリチウムによるリチオ化は低温で行うことが好ましく、 -80°C から -40°C が好適である。反応は1時間以内に終わることが好ましく、5~30分が好適である。パーフルオロシクロアルケンを加えてカップリングを行う際は -80°C から室温で行い、 -80°C ~ -40°C の低温で反応を始め、室温まで徐々に昇温して反応を終了させることが好ましい。反応時間は1時間から24時間が好適である。パーフルオロシクロアルケンとしてはオクタフルオロシクロペンテン、ヘキサフルオロシクロブテン、デカフルオロシクロヘキセンが好適である。パーフルオロシクロアルケンに出発物質のチオフェンオリゴマーに対し0.3~1当量用いられる。チオフェン

オリゴマーはパーフルオロシクロアルケンの二つのビニル位フッ素原子と置換し、上記一般式(I)で示されるジアルエテン系化合物を生成する。反応溶液を水洗し、通常の処理によって精製して一般式(I)で示されるジアルエテン系化合物を得ることが出来る。

【0032】パーフルオロシクロアルケンが過剰の場合には、チオフェンオリゴマーが一つ置換した化合物が副生物として得られる。副生物は再び上述と同様な条件下でチオフェンオリゴマーのリチオ体と反応することにより、ジアルエテン系化合物に導くことが可能である。また、この発明の目的化合物であるチオフェン誘導体の製造では、前記の通り、式(I)において R_1 がハロゲン原子の塩素、臭素、あるいはヨウ素等である化合物よりチオフェン側鎖を延ばすことが可能でもある。すなわち、式(I)において R_1 が塩素、臭素、あるいはヨウ素等のハロゲン原子である化合物を式(VI)で示されるチオフェン誘導体と反応させることによりチオフェン側鎖のより長い化合物を得る。この場合の反応に用いられる式(I)の R_1 が塩素、臭素、あるいはヨウ素である式(V)の化合物の具体例としては、1, 2-ビス(5-プロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(5-クロロ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(2-メチル-5-ヨード-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(5-プロモ-2, 4-ジメチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(5-クロロ-2, 4-ジメチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(5-プロモ-4-ブチル-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(5-クロロ-4-ブチル-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(4-ブチル-2-メチル-5-ヨード-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(2-メチル-4-ステアイル-5-ヨード-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン、1, 2-ビス(5-プロモ-2-メチル-3-チエニル)オクタフルオロシクロヘキセン、1, 2-ビス(2-メチル-5-ヨード-3-チエニル)オクタフルオロシクロヘキセン、などが挙げられる。一般式(VI)で示される化合物においてはYはハロゲン化アルキル基とカップリング反応を示すことが知られている有機金属置換基であり、硝酸塩基、ジブチル硝酸塩、ジメチル硝酸塩などの硝酸エステル残基、トリブチルスズ、トリメチルスズなどのトリアルキルスズ

基、あるいは、マグネシウムブロミド、マグネシウムクロリドなどのハロゲン化マグネシウム残基とすることができる。

【0033】式(VI)で示される化合物は、式(V)の化合物に対して2〜3当量用いられる。反応にはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶剤、トルエン、キシレンなど芳香族溶媒が好適である。反応にはテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、トリスジベンジリデンアセトン)ニパラジウム、カルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ビス(イソシアン化トール)パラジウムなどのパラジウム触媒、ビス(アセチルアセトン)ニッケル、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルなどのニッケル触媒を用いることにより良い結果が得られる場合が多い。たとえばこれらのパラジウム、ニッケル触媒は、基質となる式(V)の化合物を式(VI)で示されるチオフェン誘導体に対して、0.1〜1.0%の範囲で添加することが好ましい。反応温度は室温〜150℃で、通常溶媒の減圧条件下で行うことが好ましい。反応時間は通常30分から24時間以内を終了する。反応溶液を濃縮し、通常の処理によって精製して一般式(I)で示されるジアリールエーテル系化合物を得ることができる。

【0034】また、得られたチオフェン誘導体については、式(I)のR₁を以下の方法により相互変換可能である。すなわち、式(I)においてR₁がトリアルキルシリル基である化合物を塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子に置換してR₁が塩素、臭素、ヨウ素等である化合物とする製造法である。この場合、ハロゲン分子はチオフェン誘導体に対して1.5〜2.5当量使用することが望ましい。ハロゲン分子が過剰であるとチオフェン環のβ-位もハロゲン化されることがある。反応溶媒としてはジオキサン、ジメトキシエチレンのようなエーテル系溶媒、クロロホルム、二塩化エチレン、四塩化炭素のような塩素系溶媒、酢酸、ヨウ素酸などの酸、あるいはこれらの混合溶媒が用いられる。反応温度は室温から120℃が好適であり、反応時間は30分から10時間の間である。反応溶液を水洗し、通常の処理によって精製してR₁がハロゲン原子であるチオフェン誘導体を得ることができる。

【0035】式(I)においてR₁が水素原子である化合物をハロゲン原子に置換してR₁が塩素、臭素、ヨウ素等であるチオフェン誘導体とすることもできる。チオフェン環のα-水素原子をハロゲン分子と反応させて置換し、ハロゲン体とする。この場合、ハロゲン分子はチオフェン誘導体に対して1.5〜2.5当量使用することが望ましい。ハロゲン分子が過剰であるとジアリールエーテル系化合物のチオフェン環のβ-位もハロゲン化されることがある。反応溶媒としてはジオキサン、ジメト

キシエチレンのようなエーテル系溶媒、クロロホルム、二塩化エチレン、四塩化炭素のような塩素系溶媒、酢酸、ヨウ素酸などの酸、あるいはこれらの混合溶媒が用いられる。反応温度は室温から120℃が好適であり、反応時間は30分から10時間の間である。反応溶液を水洗し、通常の処理によって精製してR₁がハロゲン原子であるチオフェン誘導体を得ることができる。

【0036】チオフェン環のα-水素原子をリチウムジイソプロピルアミドで脱離させ、カチオンとした後にハロゲン置換する方法もある。反応に用いるリチウムジイソプロピルアミドはチオフェン誘導体に対して2〜2.5当量が好適であり、反応溶媒としてはジエチルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒が好適である。リチウムジイソプロピルアミドによる反応は低温で行うことが好ましく、-80℃から-40℃が好適である。反応は1時間以内におこなうことが好ましく、5〜30分が好適である。ハロゲン分子を加えてカップリングを行う際は-80℃から室温で行い、-80℃〜-40℃の低温で反応を始め、室温まで徐々に昇温して反応を終了させることが好ましい。反応時間は1時間から24時間が好適である。反応溶液を水洗し、通常の処理によって精製してR₁がハロゲン原子であるチオフェン誘導体を得ることができる。

【0037】式(I)においてR₁がトリアルキルシリル基である化合物を酸で分解してR₁が水素であるチオフェン誘導体を得ることもできる。この場合には、トリアルキルシリル化合物をベンゼン、トルエンのような芳香族系溶媒、クロロホルム、二塩化エチレン、四塩化炭素などの塩素系溶媒、ジオキサン、ジメトキシエチレンのようなエーテル系溶媒に溶かし、臭化水素酸、ヨウ化水素酸を加えて攪拌、加水分解する。反応温度は室温から120℃が好適で、酸の量は当量から大過剰まであって良い。反応溶液を水洗し、通常の処理によって精製してR₁が水素であるチオフェン誘導体を得ることができる。

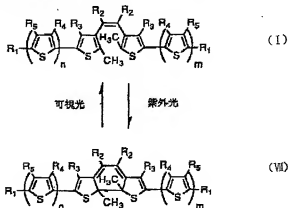
【0038】式(I)においてR₁が塩素、臭素、あるいはヨウ素等のハロゲン原子である化合物をトリアルキルシリル基で置換してR₁がトリアルキルシリル基であるチオフェン誘導体を製造する場合には、まず、式(I)においてR₁がハロゲン原子である化合物をアルキルリチウムを用いてリチオ化し、反応液にハロゲン化トリアルキルシリランを加えてカップリングを行う。反応に用いられるアルキルリチウムとしてはn-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムが好適である。アルキルリチウムはチオフェンに対して2〜2.5当量用いることが好ましい。反応溶媒としてはジエチルエーテルやテトラヒドロフランのようなエーテル系溶媒が好適である。アルキルリチウムによるリチオ化は低温で行うことが好ましく、-80℃から-40℃が好適である。反応は1時間以内におこなうことが好ましく、5

～30分が好適である。ハロゲン化トリアルキルシリルを加えてカップリングを行う際は-80℃から室温で行い、-80℃～-40℃の低温で反応を始め、室温まで徐々に昇温して反応を終了させることが好ましい。反応時間は1時間から24時間が好適である。反応に用いられるハロゲン化トリアルキルシリルの具体例としては、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルプロミド、モープチルジメチルシリルクロリド、モープチルジメチルシリルプロミドなどが挙げられる。ハロゲン化トリアルキルシリルは出発物質のチオフェンオリゴマーに対し2～3当量用いられる。反応溶液は水洗し、通常の

処理によって精製することができる。

【0039】上述のような方法で製造された前記の式(I)のチオフェン誘導体はいずれも溶媒抽出、シリカゲル、あるいはアルミナを用いたカラムクロマトグラム、逆相高速液体クロマトグラム、再結晶といった通常の処理により精製されるが、この発明のチオフェン誘導体は光により閉環反応が起こり、色変化を示すので精製は遮光下で行うことが好ましい。

【0040】そしてこの発明のチオフェン誘導体は次式【0041】
【化1】



【0042】に示されるように式(I)の開環構造体に紫外光を照射することにより、式(VI)の開環体に光異性化し、もとの開環体より長波長領域に吸収を示す。その色変化は開環体が無色から黄色であるのに対し、閉環体は赤から青、あるいは緑色を示す。着色状態である閉環体の熱安定性は高く、暗所では長期間変化せず、良好に保たれる。また、式(VII)の開環体に可視光を照射すると、元の式(I)の開環体に戻り、消色する。この、光閉環-開環に伴うホトクロミズムは従来報告されているジアリールエテン化合物と同様の機構で起こっていると考えられる。従来報告としては、例えばJ. Org. Chem., 53, 803-808 (1988), Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1311-1315 (1990), J. Phys. Chem., 96, 7671-7674 (1992)、などが挙げられる。従ってこの発明のチオフェン誘導体のホトクロミズムを分子の構造変化から考えると、二つのチオフェンオリゴマー-開環は開環体ではイストしており開環のチオフェンオリゴマーは共役せず短波長吸収である、閉環体では断ち平面構造を取つたためチオフェンオリゴマーは共役し長波長吸収を示すと考えられる。

【0043】この発明の特徴の一つは、チオフェン誘導体に含まれるチオフェンオリゴマー鎖が延びるに従い光閉環体の吸収波長も長波長領域にシフトし、容易に長波長吸収を持つホトクロミック化合物が得られることにある。この発明のチオフェン誘導体をホトクロミック記録

材料として用いようとする場合には、公知の方法で容易に材料化することができる。たとえば、この発明のチオフェン誘導体を蒸着法により適当な基板上に蒸着する方法、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリメチルメタクリル酸エステル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂と共に溶剤に溶解、あるいは分散して適当な基板上に塗布する方法などにより光記録層を形成させ、光記録材料とすることができる。

【0044】また、この発明のチオフェン誘導体はチオフェンオリゴマー部位を有しており、通常のチオフェンオリゴマー同様、電気化学酸化によりカチオンラジカルが生じる。その酸化電位はチオフェンユニットが増加するほど負になる傾向がある。この発明のチオフェン誘導体の式(I)の開環体と式(VII)の開環体の酸化電位を較べてみると、閉環体の酸化電位の方が式(I)の開環体の酸化電位より負であり、最大1Vに達する大きな差が観察された。このことは吸収スペクトルの結果と同じく、二つのチオフェンオリゴマー-開環は、開環体では共役していないが、閉環体では共役していることを示ものである。このように酸化電位が光異性体間で大きく異なることは、この発明のチオフェン誘導体が光により酸化電位をコントロールするスイッチの役割を果たすことを示している。

【0045】すなわち、この発明のチオフェン誘導体を支持電解質を含む有機溶媒に溶かし、電気化学セルを構

染し、閉環体の酸化電位と閉環体の酸化電位の間に電位を設定すれば、閉環体の場合は電流は流れず（酸化が起きない）、光照射により閉環体が生じれば電流が流れる（酸化が起くる）。光による電流のオン・オフが行えるスイッチシステムとなる。

【0046】式(1)(VII)で示されるチオフェン誘導体はその重合体に変換することが可能である。すなわち、前記の通りの式(VIII)(IX)に示されるのはこの発明の重合体である。この式(VIII)(IX)にて示される重合体は一般式(1)(VII)において R_1 が水素原子のチオフェン誘導体を電解重合することにより得られる。

【0047】すなわち、まず、 R_1 が水素原子の誘導体を支持電解質を含む溶液中に $0.01 \sim 1 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度に溶解する。溶媒としてはアセトニトリル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン、炭酸ジプロピレンなどが用いられる。支持電解質としてはトルエンсульホン酸ナトリウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロ硼酸リチウムなどのアルカリ金属塩、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロ硼酸、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロ硼酸、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロ硼酸などの四級アンモニウム塩が用いられる。用いられる電極としては白金、金、パラジウムなどの貴金属類、金、インジウム-スズ酸化物、あるいは、スズ酸化物を被覆した導電性ガラス電極、導電性プラスチック電極が用いられる。酸化に要する電圧は化合物によって異なるが、概ね $0.5 \sim 2.5 \text{ V}$ （飽和カロメル電極に対する電位）である。上述のように(1)で表される閉環体化合物に比べ式(VII)の閉環体の方が酸化電位が負である。すなわち、式(VII)の閉環体の方がより低い電圧で電解重合しやすい。

【0048】電解重合法により得られた重合体は不溶不融である場合があり、その場合には電極上に膜上の重合物が形成される。この場合には、得られた重合体は修飾電極として用いることができる。前記のチオフェン誘導体の閉環体から電解重合して得られた修飾電極は色変化を伴う可逆な酸化還元応答を示す。色変化は重合体の種類にもよるが、たとえば赤色から暗青色というように、酸化電位は還元元より長波長領域に吸収を持つようになる。

【0049】また、この発明の式(VIII)(IX)の重合体は式(1)(VII)において R_1 が水素原子の化合物を酸化重合することによっても得られる。たとえば、酸化剤を用いて化学重合する。酸化剤は(1)(VII)で示される化合物に対して $0.8 \sim 5$ 当量用いられる。また、酸化剤としては塩化第二鉄、硫酸、硝酸などが挙げられる。反応に用いられる溶媒としては、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、二

塩化エチレンなどが用いられる。反応は -40°C から 30°C で行われる。反応時間は数秒から12時間の間である。

【0050】式(1)(VII)において R_1 がハロゲン原子である式(IX)の化合物をマグネシウムおよびニッケル化合物、パラジウム化合物、コバルト化合物、鉄化合物等の触媒を用いて化学重合することもできる。すなわち、まず、式(XII)(XIII)のチオフェン誘導体に対してマグネシウム1当量を反応させグリーニア試薬とし、 $0.001 \sim 0.1$ 当量の触媒を加えてカップリングを行わせる。触媒としてはジクロロ(2,2'-ビピリジン)ニッケル、ジクロロニッケル、ジクロロ(1,3-ビス(ジフェニルフォスフィノ)プロパン)ニッケルなどのニッケル化合物、ジクロロ(2,2'-ビピリジン)パラジウム、テトラ(トリフェニルフォスフィン)パラジウムなどのパラジウム化合物、塩化コバルトなどコバルト化合物、塩化第二鉄など鉄化合物が挙げられる。反応に用いられる溶媒としては、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレンなどが用いられる。反応は室温から 120°C 程度の温度で行われる。反応時間は数秒から12時間の間である。

【0051】化学重合法によって得られるこの発明の重合体は、その置換基 R_3 、 R_4 、 R_5 の種類により不溶不融の重合体である場合と溶媒可溶の重合体がある。置換基 R_3 、 R_4 、 R_5 のうち一つ以上の置換基がヘプタール、オクタール、ノニル、デシル、オクタデシル、ドデシルなど $C_7 \sim C_{20}$ の長鎖アルキル基である場合に溶媒可溶の重合体を得られ易い。重合体が不溶不融である場合には、反応混合物を透過して重合体を精製することが可能である。また、重合体が溶媒可溶である場合には、抽出、ゲル浸透等の通常の精製法を適用することができる。溶媒可溶の重合体ではその分子量は $1,000 \sim 50,000$ 程度である。この溶媒可溶重合体は溶液中でホクロミズム、エレクトロクロミズムを示す。

【0052】

【作用】以上のように、この発明のチオフェン誘導体は、熱安定性に優れ、かつ発光色の繰り返し耐久性の良好なフォトクロミック化合物を提供すると共に、酸化還元応答を制御可能な光スイッチをも提供する。さらに、この発明のチオフェン誘導体からは電解重合、あるいは化学重合によりその重合体を容易に製造することができる。その重合体もフォトクロミズム、エレクトロクロミズムを示し、光記録材料、光電気スイッチの材料を提供するものである。

【0053】

【実施例】以下に実施例を挙げてこの発明を具体的に説明する。この発明のチオフェン誘導体の化学構造は、質量分析スペクトル(MS)、核磁気共鳴スペクトル(^1H , ^{13}C)により決定した。光化学測定的光源には 50

OWのキセノンランプを使用し、各種ガラスフィルターを通して紫外光、可視光を得た。

実施例1

乾燥させた300mlの三口フラスコに3-ブプロモ-2-メチル-5-トリメチルシリルチオフェン(4.99g, 0.02mol)とジエチルエーテル(100ml)を入れアルゴンガス雰囲気下でアセトンドライアイスバスで-78℃に冷却した。sec-ブチリチウム(シクロヘキサン溶液、0.024mol)を加え30分攪拌した後に、オクタフルオロシクロペンテン(1.4ml, 0.011mol)を加え2時間-78℃で反応させた。反応混合物を室温に暖め、水を加えて有機層を抽出した。有機層を濃縮し、アルミナカラムクロマトにより精製し、1, 2-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(2.6g, 0.005mol)を得た。

【0054】m. p. 91. 4℃

MS (m/e) 513 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃) 0.24 (s, 18H), 1.89 (s, 6H), 7.02 (s, 2H)

¹³C-NMR (CDCl₃) -0.3 (s), 14.0 (s), 111.3 (t, q), 116.3 (t, t), 126.6, 134.1, 136.6 (m), 138.8, 146.8.

この1, 2-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのヘキサフルオロシクロペンテン(0.97×10⁻⁶mol/dm³)は300nmにショルダー(ε=67400)の吸収を持つが無色である。紫外光照射により545nmに吸収が現われ赤色を呈した。その吸収スペクトルの変化を図1に示した。この545nmの吸収は光酸化反応による閉環体の生成によるものと考えられた。また、1, 2-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのアセトニトリ溶液(10mmol/dm³、支持電解質として0.1mol/dm³のテトラフルオロアンモニウムテトラフルオロボレートを含む)において酸化還元特性を調べたところ、閉環体では酸化電位は1.90V (Ag/AgClO₄)であった。一方、閉環体の酸化電位は0.69V (Ag/AgClO₄)であった。

実施例2

乾燥させた500mlの三口フラスコに3-ブプロモ-2-メチルチオフェン(10.3g, 0.045mol)とジエチルエーテル(200ml)を入れアルゴンガス雰囲気下でアセトンドライアイスバスで-78℃に冷却した。n-ブチリチウム(ヘキサフルオロシクロペンテン(3.86g, 0.02mol)を加え2時間-78℃で反応させた。反応混合物を室温に暖め、

水を加えて有機層を抽出した。有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトにより精製し、1, 2-ビス(2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(2.0g, 0.0054mol)を得た。

【0055】m. p. 73. 6℃

MS (m/e) 368 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃) 1.83 (s, 6H),

7.06 (d, 2H), 7.16 (d, 2H)

この1, 2-ビス(2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのヘキサフルオロシクロペンテン(1.0×10⁻⁵mol/dm³)は295nmにショルダー(ε=68000)の吸収を持つが無色である。紫外光照射により505nmに吸収が現われ赤色を呈した。この505nmの吸収は光酸化反応による閉環体の生成によるものと考えられた。また、1, 2-ビス(2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのアセトニトリ溶液(10mmol/dm³、支持電解質として0.1mol/dm³のテトラフルオロアンモニウムテトラフルオロボレートを含む)において酸化還元特性を調べたところ、閉環体では酸化電位は1.98V (Ag/AgClO₄)であった。一方、閉環体の酸化電位は0.71V (Ag/AgClO₄)であった。

実施例3

乾燥させた300mlの三口フラスコに3-ブプロモ-2-メチル-5-(2-チエニル)チオフェン(1.3g, 0.005mol)とジエチルエーテル(100ml)を入れアルゴンガス雰囲気下でアセトンドライアイスバスで-78℃に冷却した。sec-ブチリチウム(シクロヘキサン溶液、0.0056mol)を加え30分攪拌した後に、オクタフルオロシクロペンテン(0.48g, 0.0025mol)を加え2時間-78℃で反応させた。反応混合物を室温に暖め、水を加えて有機層を抽出した。有機層を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトにより精製し、1, 2-ビス(2-メチル-5-(2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(0.8g, 0.0054mol)を得た。

【0056】MS (m/e) 532 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃) 1.95 (s, 6H),

7.00 (dd, 2H), 7.11 (s, 2H), 7.12 (dd, 2H), 7.24 (dd, 2H)

この1, 2-ビス(2-メチル-5-(2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのヘキサフルオロシクロペンテン(3.22nmに吸収を持つが無色である。紫外光照射により605nmに吸収が現われ青色を呈した。この605nmの吸収は光酸化反応による閉環体の生成によるものと考えられた。また、1, 2-ビス(2-メチル-5-(2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのアセトニトリ溶液(10mmol/dm³、支持電解質として0.1mol/dm³のテ

トラフルオロアンモニウムテトラフルオロボレートを含む)において酸化還元特性を調べたところ、開環体では酸化電位は1.55V (Ag/AgClO₄)であった。一方、閉環体の酸化電位は0.63V (Ag/AgClO₄)であった。

実施例4

1, 2-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(2.16g, 0.005mol)をクロロホルム(200ml)に溶かし濃塩化水素酸(10ml)を加え、還流下6時間反応させた。反応終了後、クロロホルム層を重曹水で洗浄、クロロホルムを減圧下で流去し、シリカゲルカラムクロマトグラムで精製して1, 2-ビス(2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(1.8g, 0.0049mol)を得た。

実施例5

1, 2-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(5.25g, 0.01mol)をジオキサン(200ml)に溶かし臭素(3.2g, 0.02mol)を加え、還流下6時間反応させた。反応終了後、ジオキサンを水(2l)に加え、クロロホルムにより有機層を抽出し、重曹水で洗浄した後にクロロホルムを減圧下で流去し、シリカゲルカラムクロマトグラムで精製して1, 2-ビス(5-プロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(2.1g, 0.004mol)を得た。

【0057】MS 524 (M⁺), 526 (M⁺), 528 (M⁺)

¹H-NMR 1.87 (s, 6H), 6.91 (s, 2H)

実施例6

1, 2-ビス(2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(1.84g, 0.005mol)をジオキサン(200ml)に溶かし臭素(1.6g, 0.01mol)を加え、還流下6時間反応させた。反応終了後、ジオキサンを水(2l)に加え、クロロホルムにより有機層を抽出し、重曹水で洗浄した後にクロロホルムを減圧下で流去し、シリカゲルカラムクロマトグラムで精製して1, 2-ビス(5-プロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(0.8g, 0.0019mol)を得た。

実施例7

乾燥させた300mlの三口フラスコに1, 2-ビス(5-プロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(0.8g, 0.0019mol)とジエチルエーテル(100ml)を入れアルゴンガス雰囲気下でアセトニドドライアイスバスで-78℃に冷却した。n-ブチリチウム(ヘキサン溶液、0.02mol)を加え5分攪拌した後に、トリメチルシリル

ブロミド(0.61g, 0.004mol)を加え2時間-78℃で反応させた。反応混合物を室温に暖め、水を加えて有機層を抽出した。有機層を濃縮し、アルミナカラムクロマトにより精製し1, 2-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(0.75g, 0.0016mol)を得た。

実施例8

実施例5で得られた1, 2-ビス(5-プロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(2.1g, 0.004mol)をジメチルシタネン(100ml)に溶かし、テトラ(トリフェニルホスフィン)パラジウム(240mg)を加えてアルゴン雰囲気下で5分間攪拌した。5-トリメチルシリル-2-チエニル硼酸(2g, 0.01mol)と炭酸カリウム水溶液(0.1mol dm⁻³, 20ml)を加えて2時間還流した。反応混合物を減圧下で濃縮し、ジエチルエーテルで抽出して水洗した。ジエチルエーテルを減圧下で留去し、アルミナカラムクロマトグラムで精製し、1, 2-ビス(2-メチル-5-トリメチルシリル-2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(1.35g, 0.002mol)を得た。

【0058】MS 676 (M⁺)

¹H-NMR 0.17 (18H, s), 1.51 (6H, s), 7.13 (2H, s), 7.12 (2H, d), 7.18 (2H, d)

この1, 2-ビス[2-メチル-5-(5-トリメチルシリル-2-チエニル)-3-チエニル]ヘキサフルオロシクロペンテンのヘキサン溶液は320nmに吸収を持つが無色である。紫外光照射により602nmに吸収が現われ青色を呈した。この602nmの吸収は光酸化反応による閉環体の生成によるものと考えられた。また、1, 2-ビス[2-メチル-5-(5-トリメチルシリル-2-チエニル)-3-チエニル]ヘキサフルオロシクロペンテンのアセトニドリル溶液(10mmol dm⁻³、支持電解質として0.1mol dm⁻³のテトラフルオロアンモニウムテトラフルオロボレートを含む)において酸化還元特性を調べたところ、開環体では酸化電位は1.57V (Ag/AgClO₄)であった。一方、閉環体の酸化電位は0.63V (Ag/AgClO₄)であった。

実施例9

実施例3で得られた1, 2-ビス[2-メチル-5-(2-チエニル)-3-チエニル]ヘキサフルオロシクロペンテンのアセトニドリル溶液(10mmol dm⁻³、支持電解質として0.1mol dm⁻³のテトラフルオロアンモニウムテトラフルオロボレートを含む)において、インジウム-スズ酸化物(ITO)コーティングガラス電極を用いて閉環体の酸化電位1.55V (Ag/AgClO₄)において電解重合を行ったところ1

TO電極上に黄色い重合体の膜が形成された。紫外光照射により誘導した閉環体を0.8Vで電解重合した場合は青黒い色を示す重合体の膜が形成された。この閉環体より重合された膜は電気化学的な還元により赤色を呈し、再酸化により図2に示したように青色を示すエレクトロクロミズムを示した。

実施例10

1, 2-ビス(5-ブプロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(1.0g, 0.02mol)をジメトキシエタン(50ml)に溶かし、テトラ(トリフェニルホスフィン)パラジウム(120mg)を加えてアルゴン雰囲気下で5分間攪拌した。4-メチル-2-チエニル硼酸(852mg, 0.066mol)と炭酸カリウム水溶液(0.1mol/dm³, 10ml)を加えて2時間還流した。反応混合物を減圧下で濃縮し、ジエチルエーテルで抽出して水洗した。ジエチルエーテルを減圧下で留去し、アルミナカラムクロマトグラムで精製し、1, 2-ビス(2-メチル-5-(4-メチル-2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(447mg, 0.008mol)を得た。

【0059】MS 558 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃) 1.94 (s, 6H), 2.25 (s, 6H), 6.98 (s, 2H), 7.11 (s, 2H), 7.13 (s, 2H)

1, 2-ビス(2-メチル-5-(4-メチル-2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのヘキサフルオロ溶液は315nmに吸収を持ち薄黄色を呈する。紫外光照射により600nmに吸収が現われ青色を呈した。この600nmの吸収は光酸化反応による閉環体の生成によるものと考えられた。次に、1, 2-ビス(2-メチル-5-(4-メチル-2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのアセトニトリル溶液(10mmol/dm³、支持電解質として0.1mol/dm³のテトラフルオロアンモニウムテトラフルオロボレートを含む)において酸化還元特性を調べたところ、閉環体では酸化電位は1.48V (Ag/AgClO₄)であった。一方閉環体の酸化電位は0.56V (Ag/AgClO₄)であった。

実施例11

1, 2-ビス(5-ブプロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(1.0g, 0.02mol)をジメトキシエタン(50ml)に溶かし、テトラ(トリフェニルホスフィン)パラジウム(120mg)を加えてアルゴン雰囲気下で5分間攪拌した。3-オステアリル-2-チエニル硼酸(2.28g, 0.066mol)と炭酸カリウム水溶液(0.1mol/dm³, 10ml)を加えて2時間還流した。反応混合物を減圧下で濃縮し、ジエチルエーテルで抽出して水洗した。ジエチルエーテルを減圧下で留去し、アルミナ

カラムクロマトグラムで精製し、1, 2-ビス(2-メチル-5-(3-オステアリル-2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(520mg, 0.0005mol)を得た。

【0060】¹H-NMR (CDCl₃) 0.94 (t, 6H), 1.34 (m, 60H), 1.50 (s, 6H), 1.67 (h, 6H), 2.68 (t, 6H), 6.98 (d, 2H), 7.12 (s, 2H), 7.20 (d, 2H)

1, 2-ビス(2-メチル-5-(3-オステアリル-2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのヘキサフルオロ溶液は315nmに吸収を持ち薄黄色を呈する。紫外光照射により600nmに吸収が現われ青色を呈した。この600nmの吸収は光酸化反応による閉環体の生成によるものと考えられた。次に、1, 2-ビス(2-メチル-5-(3-オステアリル-2-チエニル)-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテンのアセトニトリル溶液(5mmol/dm³、支持電解質として0.1mol/dm³のテトラフルオロアンモニウムテトラフルオロボレートを含む)において酸化還元特性を調べたところ、閉環体では酸化電位は1.50V (Ag/AgClO₄)であった。一方閉環体の酸化電位は0.56V (Ag/AgClO₄)であった。

実施例12

1, 2-ビス(5-ブプロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン(1.0g, 0.02mol)をジメトキシエタン(50ml)に溶かし、テトラ(トリフェニルホスフィン)パラジウム(120mg)を加えてアルゴン雰囲気下で5分間攪拌した。5-(5-トリメチルシリル-2-チエニル)-2-チエニル硼酸(1.4g, 0.066mol)と炭酸カリウム水溶液(0.1mol/dm³, 10ml)を加えて2時間還流した。反応混合物を減圧下で濃縮し、ジエチルエーテルで抽出して水洗した。ジエチルエーテルを減圧下で留去し、アルミナカラムクロマトグラムで精製し、1, 2-ビス〔2-メチル-5-(5-(5-トリメチルシリル-2-チエニル)-2-チエニル)-3-チエニル〕ヘキサフルオロシクロペンテン(550mg, 0.0007mol)を得た。

【0061】MS (m/e) 784 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃) 0.34 (s, 18H), 1.52 (s, 6H), 7.11 (d, 2H), 7.12 (s, 2H), 7.17 (d, 2H), 7.20 (d, 2H)

1, 2-ビス〔2-メチル-5-(5-(5-トリメチルシリル-2-チエニル)-2-チエニル)-3-チエニル〕ヘキサフルオロシクロペンテン溶液は黄色を呈する。紫外光照射により600nmに吸収が現われ青色を呈した。この600nmの吸収は光酸化反応による閉環体の生成によるものと考えられた。次に、1, 2-ビ

ス〔2-メチル-5-〔5-〔5-トリメチルシリル-2-チエニル〕-2-チエニル〕-3-チエニル〕ヘキサフルオロシクロペンテンのアセトニトリル溶液 (5 mol dm^{-3} 、支持電解質として 0.1 mol dm^{-3} のテトラフルオロアンモニウムテトラフルオロボレートを含む)において酸化還元特性を調べたところ、閉環体では酸化電位は $1.1 \text{ V (Ag/AgClO}_4\text{)}$ であった。一方、閉環体の酸化電位は $0.50 \text{ V (Ag/AgClO}_4\text{)}$ であった。

実施例 13

1, 2-ビス〔2-メチル-5-〔2-チエニル〕-3-チエニル〕ヘキサフルオロシクロペンテンの塩化メチレン溶液をアルゴンガスで脱気し、紫外光照射により化合物を閉環体に変換した。溶液は青色を呈しているが、これに塩化第二鉄を加えると溶液は懸濁し、暗青色の高分子体が沈殿として得られた。この閉環体より重合された沈殿物は不溶不融であり、電気化学的な再酸化により得られた青黒色の膜状高分子体と吸収スペクトルが一致した。

実施例 14

マグネシウム 50 mg を良く乾燥した三口フラスコに入れ、さらに窒素気流下加熱乾燥させた。1, 2-ビス

(5-プロモ-2-メチル-3-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン (1.0 g , 0.002 mol) の無水テトラヒドロフラン (50 ml) 溶液を加え、グリニア試薬を調製した。室温に冷却したグリニア試薬にジクロロ(2, 2-ビピリジン)ニッケル 57 mg を加え、5時間加熱還流した。反応混合物を塩酸-メタノールにそそぎ不溶物を濾過して褐色のポリマー 0.5 g を得た。沈殿物よりクロロホルム可溶部を抽出し $^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{)}$ を測定したところ 1.7 ppm 、および 7.2 ppm に強度比 $3:1$ の吸収が観測された。GPCより平均分子量は 1500 程度であった。

【0062】

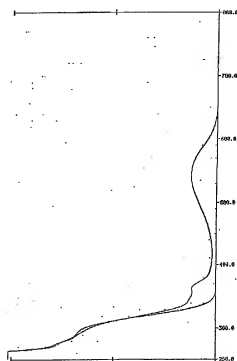
【発明の効果】この発明により、以上、詳しく説明した通り、光応答性、および電気応答性を有し、光記録材料、光-電気応答素子等に好適なチオフェン誘導体とその重合体が提供される。

【図面の簡単な説明】

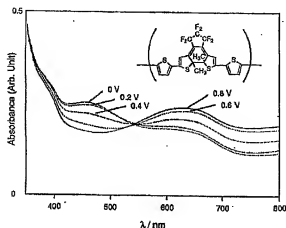
【図1】実施例としての吸収スペクトルの変化を示した図である。

【図2】実施例としての閉環体からの重合体の再酸化によるエレクトロクロミズムを示した図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

// C 0 9 K 9/02

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

A

B